

EXTENSION CONSTRUCTION FOR PLATFORM

Publication number: JP7034417

Publication date: 1995-02-03

Inventor: NAKAYAMA TAKESHI; OKAZAKI YASURO

Applicant: BRIDGESTONE CORP.

Classification:

- international: E01F1/00; E01F1/00; (IPC1-7): E01F1/00

- European:

Application number: JP19930151425 19930528

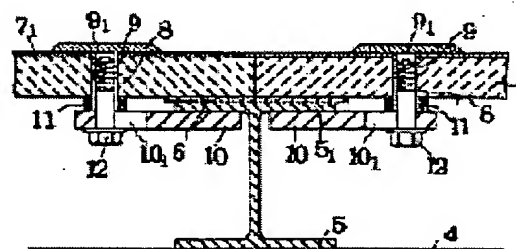
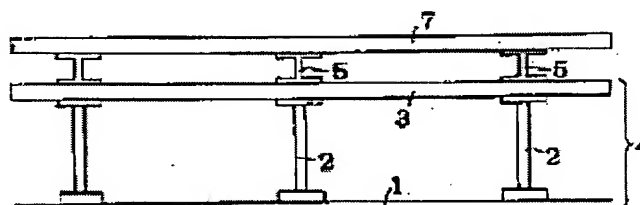
Priority number(s): JP19930151425 19930528; JP19930140050 19930518

Report a data error here

Abstract of JP7034417

PURPOSE:To increase workability by fixing multiple H-shaped steels horizontally on a frame erected on a base, a floor material is placed on them, and the upper blade of the H-shaped steels is fixed to a floor material through bolts, support members, etc.

CONSTITUTION:H-shaped steels 5 are placed horizontally on a frame 4 comprising an H-shaped steel, etc., erected on a base plate 1, and a steel plate 6 is connected to the upper side of an upper blade part 51 of the H-shaped steels 5. Next a floor material 7 comprising glass fiber-reinforced aggregate, etc., is placed on the plate 6, and anti-corrosive surface material 71 is laminated on its surface. Also a female screw member 9 with cone top 91 is inserted into a through hole 8 near the edge of the floor material 7. Then a support member 10 with loose hole 101 is made in contact with the rear side of the upper blade 51, and close-fit member 11 is inserted between the holes 8 and 101. In addition, a bolt 12 is screwed into the female screw 9 to tighten the floor material 7 through the upper blade 51. Thus pavement can be made easily without using any heavy-duty machine, etc., for asphalt pavement, work period can be reduced, and appearance can be improved.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(16)

M298-DE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-34417

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)4月12日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術改示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 4			
4/30	3 1 1 D	9174-5E		

発明の数1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-39403	(71) 出願人	999999999 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	昭和62年(1987)4月10日	(72) 発明者	横谷 洋一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(65) 公開番号	特開昭63-254714	(72) 発明者	若宮 博司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(43) 公開日	昭和63年(1988)10月21日	(72) 発明者	丹羽 梓 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小堀治 明 (外2名)
		審査官	植松 伸二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層コンデンサ素子の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】鉛ペロブスカイト系酸化物を誘電体を用い、銅または銅を主成分とする合金を内部電極とする積層コンデンサ素子を製造する際、銅内部電極の出発原料に Cu_2O 、 CuO 、それらの混合物、もしくは 650°C 以下の空気中で分解し銅酸化物となる銅化合物のいずれかを主成分とする原料を用い、内部電極パターンを誘電体グリーンシートに印刷し積層したのち、空気中でバインダ成分のバーニアウトを行い、その後焼成温度より低い温度で内部電極を還元して金属化し、その後焼成する積層コンデンサの製造方法において、焼成時の昇温時、最高温度付近での保持時の雰囲気酸素分圧 P_{O_2} を $\log(P_{\text{O}_2})$ (P_{O_2} は気圧)で表したとき、その温度変化が 650°C から 1080°C の範囲で、
 $650^\circ\text{C} : -8.60 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -15.25$

2

 $750^\circ\text{C} : -7.56 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -13.60$ $850^\circ\text{C} : -6.82 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -11.30$ $950^\circ\text{C} : -6.20 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -9.45$ $1050^\circ\text{C} : -5.65 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -7.85$ $1080^\circ\text{C} : -5.35 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -7.40$

の条件を満たすことを特徴とする、積層コンデンサ素子の製造方法。

【請求項2】焼成時の降温時の雰囲気酸素分圧 P_{O_2} を $\log(P_{\text{O}_2})$ (P_{O_2} は気圧)で表したとき、その温度変化が 650°C から 1080°C の範囲で、 $650^\circ\text{C} : -5.00 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -15.25$ $750^\circ\text{C} : -5.00 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -13.60$ $850^\circ\text{C} : -5.00 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -11.30$ $950^\circ\text{C} : -5.50 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -9.45$ $1050^\circ\text{C} : -5.65 \geq \log P_{\text{O}_2} \geq -7.85$

(2)

特公平7-34417

3

1080°C: $-5.35 \geq \log P_{O_2} \geq -7.40$

の条件を満たすことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層コンデンサ素子の製造方法。

【請求項3】誘電体が、Pb, Ca, Sr, Baからなる群Aから選ばれた成分Aと、Mg, Ni, Zn, Ti, Nb, およびWからなる群Bより選ばれた成分Bの両者の成分を含み、AはPbとそれ以外の成分の少なくとも一つを含み、Bは群Bの成分の少なくとも二つを含み、かつAの成分のモル数の合計をa、Bの成分の合計をbとした時、 $a/b > 1.00$ であるような組成物である鉛ペロブスカイト系酸化物からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層コンデンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は積層コンデンサ素子の製造方法に関し、特に鉛ペロブスカイト酸化物を誘電体に用い銅または銅を主成分とする合金を内部電極とする積層コンデンサ素子の製造方法に関する。

従来の技術

近年セラミックコンデンサは素子の小型化、大容量化への要求から積層型セラミックコンデンサが急速に普及しつつある。また回路の高周波化により従来の単層コンデンサが用いられていた領域に積層型セラミックコンデンサ素子を用いる必要が発生している。積層型セラミックコンデンサは内部電極とセラミックを一体焼成する工程によって通気製造される。従来より高誘電率系のセラミックコンデンサ材料にはチタン酸バリウム系の材料が用いられてきたが、焼成温度が1300°C程度と高いため、内部電極材料としてはPt, Pdなどの高価な金属を用いる必要があった。このため安価な卑金属を内部電極に用いようとする試みが成されている。

これに対し発明者らは鉛ペロブスカイト酸化物を誘電体に用い銅酸化物によって電極パターンを構成し、焼成温度より低い温度で電極を金属化した後焼成する積層コンデンサ素子の製造方法を提案してきた。

また、金属銅ペーストより電極パターンを形成し、できるだけ金属銅が酸化しないような雰囲気で行った後焼成する製造方法については特開昭61-57214号公報に記載の方法などが知られている。

さらに発明者らは、 $Pb(Mg_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ を主成分とした誘電体磁器を用い銅を内部電極とした積層コンデンサ素子の焼成時の雰囲気酸素分圧条件について提案している。

発明が解決しようとする問題点

銅を内部電極とする積層コンデンサ素子の製造方法においては、内部電極の出発原料に金属粉末を用いた場合、誘電体グリーンシート、内部電極ペーストのバインダ成分のバーンアウト時に内部電極の酸化が発生しやすい。このためこれらのバインダにはアクリル等の不活性ガス雰囲気中で分解蒸発飛散する樹脂をもちいる。しかし

4

これらのバインダはポリビニルブチラール樹脂等の通常空気中でバーンアウトして用いる樹脂にくらべ、誘電体グリーンシートの強度が弱く積層工法上の問題点となっていた。

また内部電極の酸化が発生しないような低酸素分圧雰囲気中でバーンアウトを実施した場合バインダ成分のカーボナイズ現象が発生しやすく、焼成時に誘電体が凝固しているカーボンにより還元され素子の絶縁抵抗の低下、焼結密度の低下が発生しやすい問題点を有していた。

また内部電極の出発原料に用いるためには、粒径の小さい金属粉末が必要で、製造時の粉碎に要するコスト、および金属粉末の防錆処理に要するコストなどのため地金では安価な銅合金の利点を十分に生かせない問題点があった。

これに対し、銅酸化物で電極パターンを構成し積層後空気中でバインダーをバーンアウトし焼成温度よりも低い温度で電極を金属化した後焼成する工法では上記の問題点を解決しているが、すでに発明者らによって開示された実施例における焼成方法では焼成の課程で雰囲気酸素分圧を 1×10^{-4} に保持しながら焼成する工法をとっており、雰囲気制御上の難点を有しており、焼成炉に投入する試料量による特性の変化、焼成時の試料をいれるサヤ中の試料の配置による特性の変動等の難点を有していた。

問題点を解決するための手段

銅内部電極の出発原料に Cu_2O , CuO , それらの混合物、もしくは650°C以下の空気中で分解し銅酸化物となる銅化合物のいずれかを主成分とする原料を用い、内部電極パターンを誘電体グリーンシートに印刷し積層したのち、空気中でバインダ成分のバーンアウトを行い、その後焼成温度より低い温度で内部電極を還元して金属化しその後焼成する積層コンデンサの製造方法において、焼成時の昇温時、最高温度付近での保持時の雰囲気酸素分圧 P_{O_2} を $\log(P_{O_2})$ (P_{O_2} は気圧)で表したとき、その温度変化が650°Cから1080°Cの範囲で、

650°C: $-8.60 \geq \log P_{O_2} \geq -15.25$

750°C: $-7.56 \geq \log P_{O_2} \geq -13.60$

850°C: $-6.82 \geq \log P_{O_2} \geq -11.30$

950°C: $-6.20 \geq \log P_{O_2} \geq -9.45$

1050°C: $-5.65 \geq \log P_{O_2} \geq -7.85$

1080°C: $-5.35 \geq \log P_{O_2} \geq -7.40$

の条件を満たすよう制御しながら処理を行う。

作用

上記の様に製造した積層コンデンサ素子は、焼成時に電極が酸化せず、かつ誘電体が還元しないので、絶縁抵抗値が大きく、高周波の誘電損失の小さい積層コンデンサ素子が得られ、また銅金属粉末より安価な銅酸化物粉末を内部電極の出発原料に利用できる。

実施例

本発明の積層コンデンサ素子は、誘電体に鉛ペロブスカ

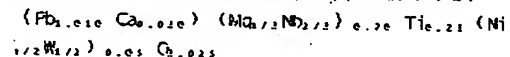
50

(3)

特公平7-34417

5

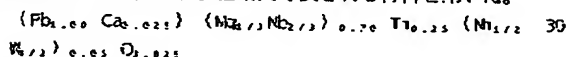
イト系酸化物を用い、銅または銅を主成分とする合金を内部電極とするため、焼成時に電極が酸化せず、かつ誘電体が還元しないことが求められる。とくに本発明の積層コンデンサ素子の製造方法においては、一旦電極がバーニアウトを経たのち銅酸化物となり、これを焼成温度より低い温度で還元して金属化してから焼成するため、電極の銅金属は焼成前には微細な粉末で表面活性が高く特に焼成時の昇温時や最高温度付近での保持時に酸化しやすい。このため、この課程では雰囲気酸素分圧は銅の平衡酸素分圧をあまり大きく越える酸素過剰雰囲気ではいけない。いっぽう本発明で用いる鉛ペロブスカイト系誘電体は、その構成成分により若干の相違はあるが、高温時においてある酸素分圧を境にそれ以下の酸素分圧では、該電体の還元が始まり電気伝導度が増大する。第3図に本発明で用いる典型的な誘電体組成物である、



の高温下で雰囲気酸素分圧が変化した際の電気伝導度の変化を示す。第3図より明らかなように、誘電体電極の還元が始まる酸素分圧は低温になるほど低酸素分圧側に变化している。すなわち本発明の積層コンデンサ素子を焼成するには、この温度による酸素分圧変化より高酸素分圧側で焼成すれば、素子がより高抵抗となる。勿論これらの焼成雰囲気の制御範囲は室温付近より継続するのが望ましいが特に、650°C以上の温度で、電極の酸化、誘電体の還元の反応速度が大きくなるためこの温度以上の制御が素子の特性を制御するうえで重要となる。

実施例1

誘電体として次に示す組成式で表される材料を用いた。



誘電体粉末は通常のセラミック製造方法に従い製造した。仮焼条件は800°C2時間とした。粉碎した仮焼粉末は仮焼粉末に対し5wt%のポリビニルブチラール樹脂、5wt%の溶剤と共にボールミルで混合しドクターブレードを用い厚さ35μmにシート化した。内部電極としては平均粒径0.8μmのCu₂O(Cu₂Oとして純度99%)を出発原料に用いCu₂Oに対し0.5wt%のエチルセルロース、25wt%の溶剤とともに三本ロールで混練し電極ペーストと*

6

*スグリーン印刷法を用い誘電体グリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。これを電極が左右交互に引き出されるように積層し切断した。

電極が交互に引き出された端面に上述の電極ペーストを塗布し外部電極とした。

このようにして作成した積層体は磁器ボート内に粗粒マグネシアを敷きその上に載せ真空中で450°Cでバインダーをバーニアウトした。

第4図に示すように、バーニアウトした積層体試料14を載せた磁器ボート12を管状炉中の内径50mmの炉心管11の内部に入れ、20°C、3wt%アンモニア水15をバブリングした窒素ガスを毎分1リットル流し450°Cで8時間保持し、内部電極を還元した。

第5図に焼成時の積層体を入れるマグネシア磁器容器の断面を、第6図に焼成炉炉心管の断面とガス配管を示す。

マグネシア磁器容器21内には上述の仮焼粉22を体積の1/3程度敷きつめた上に粗粒マグネシア粉23を約1mm敷き、そのうえにバーニアウトした積層体25を置いた。マグネシア磁器の蓋24をし、管状電気炉の炉心管26内に挿入し第1表実験条件A~Gの各種成分比のN₂-H₂-H₂O-O₂混合ガスを流しながら1050°Cまで200°C/hrで昇温し2時間保持後400°C/hrで降温した。雰囲気ガス中の水蒸気量は絶対湿度センサー28で測定し、蒸留水をバブリングするガス量の調節により、制御した。水素ガスは1% H₂-N₂ガスとして、酸素ガスは、キャリアーガスとして流す窒素ガス中に含まれる酸素分を考慮して、さらに必要な場合は1% O₂-N₂ガスとして加えた。各種ガスの混合比とそのガスを流した際の1080°Cまでの酸素分圧の温度変化を第1表に、本発明請求の範囲第1項記載の酸素分圧範囲を第1表に示す。なお、N₂ガスについては、1.0×10⁻¹(atm)の酸素を不純物として含んでいるものを用いた。

また炉心管内のPo₂は挿入した安定化ジルコニア酸素センサー27の大気側と炉内部側に構成した白金電極から引き出した電極間の電圧E(V)より次式より求めた。

$$Po_2 = 0.2 \cdot \exp(4FE/RT)$$

ここでFはファラデー定数96489クーロン、Rはガス定数8.314J/deq·mol、Tは絶対温度である。

第

1

表

実験条件	ガス混合比			酸素分圧(-logPo ₂)(Po ₂ は気圧)					
	O ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)	H ₂ O(%)	650°C	750°C	850°C	950°C	1050°C	1080°C
A*	10	199	5.6	7.30	7.06	6.48	5.92	5.35	5.20
B	100	200	1.8	8.60	7.56	6.82	6.20	5.65	5.35
C	160	201	1.8	13.02	10.30	8.65	6.60	5.92	5.70
D	100	201	0.1	15.30	12.65	10.40	8.45	7.15	6.75
E	160	250	1.8	16.25	13.60	11.30	9.45	7.86	7.40

(4)

特公平7-34417

7

8

実験条件	ガス混合比			酸素分圧($-\log P_{O_2}$)(P_{O_2} は気圧)					
	O_2 (ppm)	H_2 (ppm)	H_2O (%)	650℃	750℃	850℃	950℃	1050℃	1080℃
F*	100	210	0.1	17.85	15.65	12.80	10.85	9.33	8.90
G*	10	19	0.1	6.29	6.29	6.30	6.29	6.16	6.08

*印は本発明の範囲外の比較例

ガス混合比の残分は N_2 ガス、 O_2 分には N_2 ガス中の不純物酸素を含む。

積層コンデンサ素子の外形は $2.8 \times 1.4 \times 0.9$ mmで有効電極面積は1層当たり 1.3125 mm²(1.75×0.75 mm)、電極層の厚みは $2.0 \mu m$ 、誘電体層は1層当たり $25.0 \mu m$ で有効層は30層、上下に無効層を2層ずつ設けた。積層コンデンサ素子は容量、 $\tan \delta$ を1Vの交流電圧を印加して100 Hz～2MHzの周波数で測定した。また抵抗率は $50^\circ C/mm$ の電*

*圧を印加後1分値から求めた。測定は各条件50試料について行い、容量(20℃)が 100 nF以下、抵抗値が $1 \times 10^{-9} \Omega$ 以下、もしくは抵抗容量積が 500Ω 以下を不良とし、良品のみの特性を平均した。第2表に容量、 $\tan \delta$ 、抵抗値不良数を示した。

第 2 表

実験条件	容量 (20℃) nF	$\tan \delta$ (20℃)($\times 10^{-4}$)						抵抗値 Ω (20℃)	容量不良	抵抗不良
		100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	20Hz			
A*	126	268	266	275	385	----	----	1.2×10^9	15	27
B	158	102	102	100	120	289	680	9.5×10^9	2	8
C	215	22	20	25	34	206	420	6.5×10^{11}	0	0
D	211	22	20	26	31	198	429	6.0×10^{11}	0	0
E	198	21	16	17	42	221	433	3.5×10^{11}	4	0
F*	113	80	84	85	90	259	462	1.0×10^{12}	32	9
G*	142	308	330	330	390	—	—	1.5×10^9	8	26

*印は本発明の範囲外の比較例

----は測定不能(<5000)

容量不良は容量が 100 nF以下の試料数抵抗不良は抵抗値が $1 \times 10^{-9} \Omega$ 以下、容量抵抗積が 500Ω 以下の試料数
不良数は重複して数えた。

第1表、第2表より明らかなように、焼成時の昇温時、最高温度付近での保持時の雰囲気酸素分圧 P_{O_2} (気圧)が特許請求の範囲内で焼成した素子は、いずれも高い抵抗値を有しており、容量も設計値程度まで達しており、 $\tan \delta$ も小さい値を示している。いっぽう P_{O_2} がすべての温度範囲で限定範囲より大きい実験条件A、および低温時に限定範囲より大きくなる実験条件Gでは、電極の酸化が発生し、容量の低下、または抵抗値の低下が発生し、不良数が増大する。また P_{O_2} がすべての温度範囲で限定範囲より小さい実験条件Fでは、誘電体の還元が発生し誘電体中より金属鉛が析出し、これが電極金属と固溶して融点を下げるため、焼成時に電極の熔融が発生し電極が板状に形成されず、局在化する現象が現れ、容量の大幅な低下が発生し不良数が増大する。
なお、本実験例では焼成工程中冷却時と同じガスを流し続けたので、降温時の酸素分圧変化も昇温時と同様の変化を示す。

実験例2

誘電体材料、およびそのシート化については実験例1と同様の方法を用いた。

内部電極としては平均粒径 $1.2 \mu m$ のCuO(Cu₂Oとして純度97%)を出発原料に用い、これに誘電体の仮焼粉を10 wt%加え混合したものに0.5wt%のエチルセルロース、2.5wt%の溶剤とともに三本ロールで複練し電極ペーストとしスクリーン印刷法を用い誘電体グリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。これを電極が左右交互に引き出されるように積層し切断した。

電極が交互に引き出された端面に上述の電極ペーストを塗布し外部電極とした。

このようにして作成した積層体は磁器ボート内に粗粒シリコニアを敷きその上に載せ空気中で $500^\circ C$ でバインダーをバーンアウトした。

バーンアウトした積層体を載せた磁器ボートを管状炉中の内径50mmの炉心管内部に入れ、1.5体積%の水蒸気が

(5)

特公平7-34417

19

ス、0.05体積%の水素ガスを含む酸素ガス（不純物として酸素を0.001体積%含む）を毎分1リットル流し600℃で4時間保持した。

焼成時の容器、炉心管の内部の構成は実施例1同様の方法をとった。焼成温度は1080℃とし、焼成時に流す雰囲気ガスは実施例1と同様の $N_2-H_2-H_2O-O_2$ 混合ガスとし、昇温時、最高温度付近での保持時に流すガスは実施例1の実験条件Cと同一の条件とし、冷却開始時よりガスの混合条件を酸素センサーにより酸素分圧を測定しながら調節し冷却した。第3表に各条件の酸素分圧の温度変化を示す。第2図に各条件の酸素分圧の温度変化と特許請求の範囲第2項で限定した酸素分圧範囲を示す。

第 3 表

実験条件	酸素分圧($-\log P_{O_2}$)(P_{O_2} は気圧)				
	650℃	750℃	850℃	950℃	1050℃
H*	4.80	4.80	4.80	5.20	5.35
I	5.00	5.00	5.00	5.50	5.65
J	8.60	7.56	6.82	6.20	5.65

*

実験条件	酸素分圧($-\log P_{O_2}$)(P_{O_2} は気圧)				
	650℃	750℃	850℃	950℃	1050℃
K	13.02	16.30	8.05	6.60	5.92
L	16.25	13.60	11.30	9.45	7.86
M*	17.85	15.05	12.80	10.85	9.33

*印は本発明の範囲外の比較例

10 積層コンデンサ素子の外形は $2.8 \times 1.4 \times 0.9$ mmで有効電極面積は一層当たり 1.3125 mm²(1.75×0.75 mm)、電極層の厚みは $2.0 \mu m$ 、誘電体層は一層当たり $25.9 \mu m$ で有効層は30層、上下に無効層を2層ずつ設けた。積層コンデンサ素子は容量、 $\tan \delta$ を1Vの交流電圧を印加し100Hz～20kHzの周波数で測定した。また抵抗率は50V/mmの電圧を印加後1分値から求めた。試料の測定数、不良条件は実施例1と同様の条件とした。第4表に容量とその温度変化率、 $\tan \delta$ 、抵抗値、不良数を示した。

*20

第 4 表

実験条件	容量 (20℃) nF	$\tan \delta$ (20℃)($\times 10^{-4}$)						抵抗値 Ω (20℃)	容量不良	抵抗不良
		100Hz	1kHz	10kHz	100kHz	1kHz	20kHz			
H*	166	116	118	119	154	265	---	8.5×10^3	3	14
I	187	36	35	31	38	199	434	5.5×10^{10}	0	3
J	215	22	26	25	34	206	420	6.5×10^{11}	0	0
K	212	26	24	24	38	199	429	6.0×10^{11}	0	0
L	204	24	26	26	48	226	428	3.5×10^{11}	0	2
M*	197	45	43	49	54	248	537	1.0×10^{12}	0	8

*印は本発明の範囲外の比較例

---は測定不能(<5000)

容量不良は容量が100nF以下の試料数

抵抗不良は抵抗値が $1 \times 10^{-4} \Omega$ 以下、容量抵抗値が500 Ω F以下の試料数

不良数は重複して数えた。

第4表より明らかなように、冷却時の酸素分圧変化条件は昇温時の酸素分圧変化に比べ、高酸素分圧側の条件が広がり、広い範囲で特性条件を満足する試料がえられた。しかし実験条件Iより高酸素分圧条件である実験条件Hでは銅が酸化し誘電体中に拡散するため、素子の抵抗値が低下し、実験条件J（昇温時Eと同じ）より低酸素分圧条件である実験条件M（昇温時Fと同じ）では素子の還元による抵抗値低下が発生した。

実施例3

誘電体材料としては第5表に示す組成物を用いた。誘電体の合成方法は通常のセラミック製造方法によった。そのシート化については実施例1と同様の方法を用いた。

40 内部電極としては実施例1に用いた平均粒径 $0.3 \mu m$ のCu₂O 90wt%、平均粒径 $1.5 \mu m$ のCu₃As 10wt%の混合物を出発原料に用いこれに対し0.5wt%のエチルセルロース、25wt%の溶剤とともに三本ロールで混練し電極ペーストとしスクリーン印刷法を用い誘電体グリーンシート上に内部電極パターンを印刷した。これを電極が左右交互に引き出されるように積層し切断した。電極が交互に引き出された端面に上述の電極ペーストを塗布し外部電極とした。このようにして作成した積層体は磁器ボート内に粗粒シリコニアを敷きその上に載せ空気中で500℃でバインダーをバーンアウトした。

(5)

特公平7-34417

11

12

バーンアウトした積層体を載せた磁器ボートを図1に示す管状炉中の内径50mmの炉心管内部に入れ、3wt%アンモニア水をバブリングした窒素ガスを毎分1リットル流し550°Cで1時間保持した。

これを実施例1の実験条件A～Gの各成分ガスを流して同様の方法で焼成した。焼成温度は1050°Cとした。

積層コンデンサ素子の外形、有効電極面積、電極厚*

第 5 表

番号	組成	20°Cの誘電率
R	$Pb_{1.00}Sr_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.6}Ti_{0.2}(Zr_{1/2}Hf_{1/2})_{0.2}O_{3.05}$	11800
S	$Pb_{0.95}Ca_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.15}(Zr_{1/2}Hf_{1/2})_{0.2}O_{3.05}$	13370
T	$Pb_{1.00}Ba_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.65}Ti_{0.15}(Mg_{1/3}Hf_{1/3})_{0.2}O_{3.05}$	4000
U	$Pb_{1.05}Ca_{0.05}Sr_{0.01}Ba_{0.01}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.27}(Ni_{1/2}Hf_{1/2})_{0.03}O_{3.05}$	11450
V	$Pb_{1.015}Ca_{0.025}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.68}Ti_{0.02}O_{3.05}$	10650
W	$Pb_{1.015}Ca_{0.025}Ti_{0.05}(Ni_{1/3}Hf_{1/3})_{0.65}O_{3.05}$	6120

第 6 表

誘電体番号	焼成条件													
	A		B		C		D		E		F		G	
	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良	容量不良	抵抗不良
R	19	32	0	6	0	0	0	0	1	0	28	2	10	33
S	20	38	5	10	0	0	0	0	2	0	36	0	8	31
T	12	29	4	5	0	0	1	0	0	1	40	0	3	19
U	10	25	0	1	0	0	0	0	5	0	44	0	12	14
V	16	39	2	4	0	0	0	1	8	0	42	0	12	29
W	25	24	1	2	0	0	0	0	0	1	20	12	4	25

容量不良は容量が100nF以下の試料数

抵抗不良は抵抗値が $1 \times 10^{-3} \Omega$ 以下、容量抵抗値が500 Ω F以下の試料数

不良数は重複して数えた。

第6表より明らかなように、誘電体が特許請求の範囲第1項記載の鉛ペロブスカイトからなる組成物を用いたセラミック積層コンデンサはいずれの組成物を用いた場合も、特許請求の範囲第1項記載の酸素分圧の温度変化範囲で焼成した場合高い抵抗値を示し、請求の範囲より高酸素分圧雰囲気中で焼成した場合は電極の酸化により発生した酸化銅の誘電体中への拡散による素子抵抗値の減少、および容量の低下が発生し、低酸素分圧雰囲気中で焼成した場合は、誘電体の還元により発生した金属鉛の電極への固溶による電極の局在化の原因による容量の低下、誘電体の還元による素子抵抗値の減少が現れる。
発明の効果

本発明の積層コンデンサ素子の製造方法によると、鉛ペロブスカイトを誘電体に用い銅を内部電極とする積層コンデンサ素子において、絶縁抵抗値が大きく、高周波の

* 注、誘電体厚は一層当たり厚み、有効層数、等は実施例1と同様とした。また特性測定条件も実施例1と同様とした。試料の測定数、不良条件は実施例1と同様としたが容量不良については試料組成の誘電率より計算した容量の50%以下となるものとした。

第6表に各組成の焼成条件での不良数を示した。

誘電損失の小さい積層コンデンサ素子がえられ、かつまた銅金属粉末より安価な銅酸化物粉末を内部電極の出発原料に利用でき電極コストを削減できる。

【図面の簡単な説明】

40 第1図および第2図は、本発明の実施例における焼成時の酸素分圧の温度変化を示すグラフ、第3図は、本発明の一実施例における誘電体組成物の、高温下で雰囲気酸素分圧が変化した際の電気伝導度の変化を示すグラフ、第4図は、本発明の一実施例における電極金属処理の際の炉心管内部の配置とガス配管の状態を示す断面図、第5図は、焼成時の積層体を入れるマグネシア磁器容器の断面図、第6図は、焼成時の炉心管内部の配置を示す断面図、第7図は、本発明の他の実施例における電極金属処理の際の炉心管内部の配置とガス配管の状態を示す断面図である。

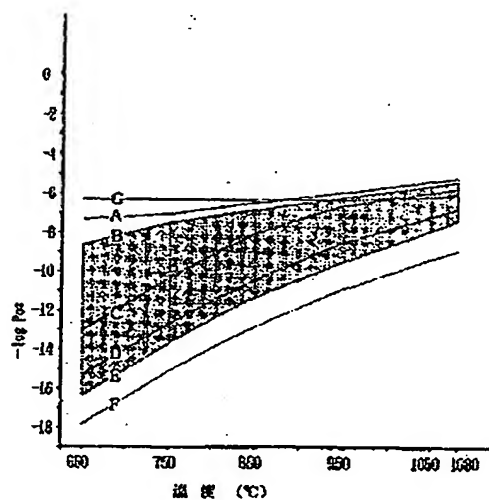
(7)

特公平7-34417

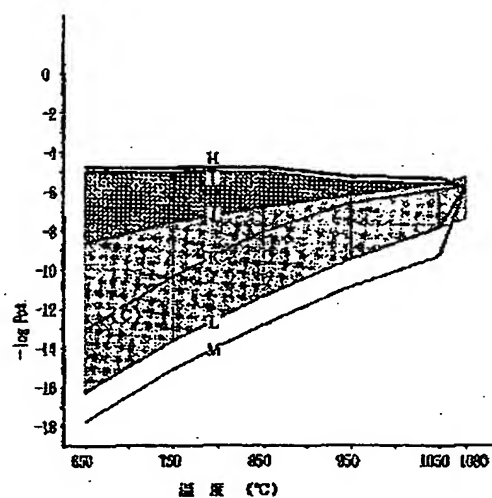
11.....炉心管、12.....磁器ボート、13.....粗粒マグネシア、14.....積層体試料、15.....アンモニア水、21.....マグネシア磁器容器、22.....仮焼粉、23.....粗粒マグネシア

14.....マグネシア磁器蓋、25.....電極を全炭化処理した積層体、26.....炉心管、27.....安定化ジルコニア酸素センサー、28.....絶対湿度センサー。

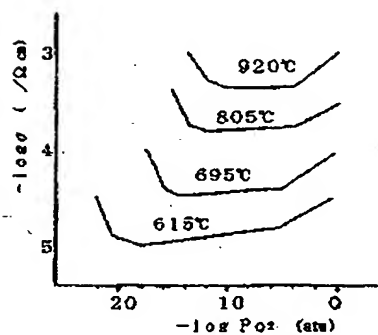
【第1図】



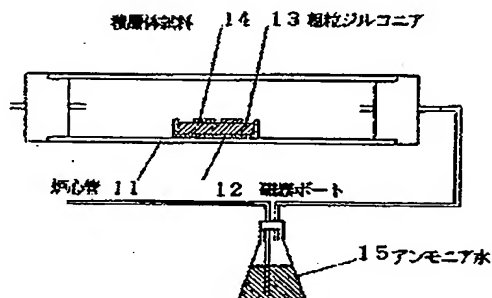
【第2図】



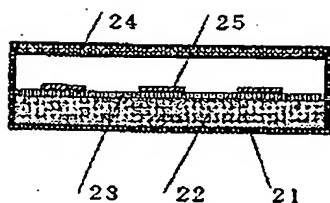
【第3図】



【第4図】



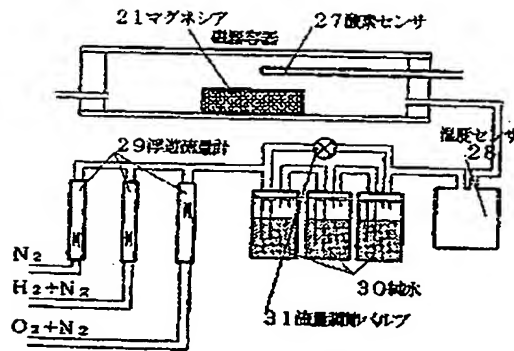
【第5図】



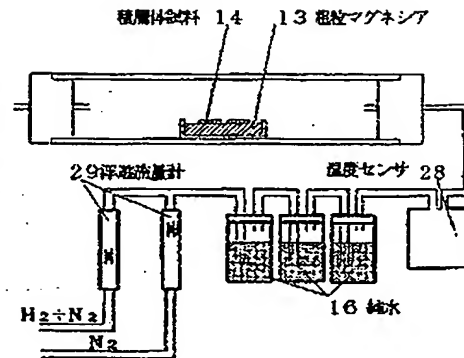
(8)

特公平7-34417

【第6図】



【第7図】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 純一
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 三原 敏弘
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内